

**FIELD-EFFECT TRANSISTOR**

**Patent number:** JP2004128469  
**Publication date:** 2004-04-22  
**Inventor:** KOBASHI MASAHIRO; WADA TAKASHI; ARAMAKI SHINJI; SAKAI YOSHIMASA  
**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP  
**Classification:**  
**- international:** H01L21/336; H01L29/786; H01L51/00; H01L21/02; H01L29/66; H01L51/00; (IPC1-7): H01L29/786; H01L21/336; H01L51/00  
**- european:**  
**Application number:** JP20030199686 20030722  
**Priority number(s):** JP20030199686 20030722; JP20020223022 20020731

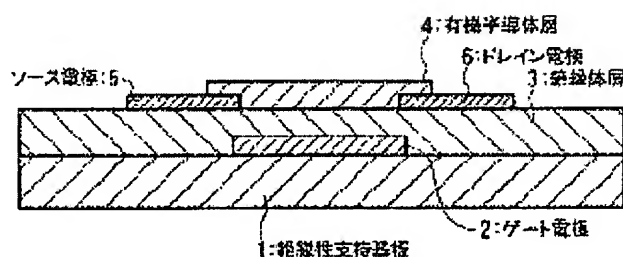
Report a data error here

**Abstract of JP2004128469**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a flexible high-performance organic field-effect transistor that can be manufactured inexpensively through a simple process by combining a specific plastic substrate with a specific resin-made insulating layer.

**SOLUTION:** This organic field-effect transistor has the insulating layer 3, a gate electrode 2 and an organic semiconductor layer 4 isolated from each other by the layer 3, and a source electrode 5 and a drain electrode 6 provided on an insulating supporting substrate 1 so that the electrodes 5 and 6 may come into contact with the semiconductor layer 4. The substrate 1 is composed of polyethylene terephthalate. The insulating layer 3 is composed of one, two, or more kinds of resins selected from among polystyrene, polyvinyl phenol, polycarbonate, polyester, polyvinyl acetate, polyurethane, polysulfone, (metha)acrylic resin, epoxy resin, hydrocarbon resin having a cyano group, and phenol resin.

**COPYRIGHT:** (C)2004,JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-128469

(P2004-128469A)

(43) 公開日 平成16年4月22日(2004.4.22)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H01L 29/786

H01L 21/336

H01L 51/00

F I

H01L 29/78

H01L 29/78

H01L 29/78

H01L 29/78

H01L 29/78

H01L 29/78

テーマコード(参考)

5F110

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2003-199686(P2003-199686)  
(22) 出願日 平成15年7月22日(2003.7.22)  
(31) 優先権主張番号 特願2002-223022(P2002-223022)  
(32) 優先日 平成14年7月31日(2002.7.31)  
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000005968  
三菱化学株式会社  
東京都港区芝五丁目33番8号  
(74) 代理人 100086911  
弁理士 重野 剛  
(72) 発明者 小橋 昌浩  
神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番  
地 三菱化学株式会社内  
(72) 発明者 和田 隆  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三  
菱化学株式会社内  
(72) 発明者 荒牧 晋司  
神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番  
地 株式会社三菱化学科学技術センター内

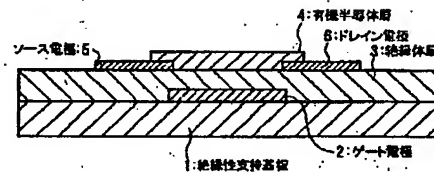
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電界効果トランジスタ

(57) 【要約】

【課題】 特定のプラスチック基板と特定の樹脂製の絶縁体層とを組み合わせることで、可撓性を有し、簡易なプロセスにより低コストに製造可能な有機電界効果トランジスタであって、高性能な有機電界効果トランジスタを提供する。

【解決手段】 絶縁体層3と、この絶縁体層3により隔離されたゲート電極2及び有機半導体層4と、この有機半導体層4に接するように設けられたソース電極5及びドレイン電極6を、絶縁性支持基板1上に有する電界効果トランジスタ。絶縁性支持基板1がポリエチレンテレフタレートからなり、絶縁体層3がポリスチレン、ポリビニルフェノール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリスルホン、(メタ)アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シアノ基を有する炭化水素樹脂及びフェノール樹脂の1種又は2種以上からなる。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

絶縁体層と、該絶縁体層により隔離されたゲート電極及び有機半導体層と、該有機半導体層に接するように設けられたソース電極及びドレイン電極と、絶縁性支持基板とを有する電界効果トランジスタにおいて、

該絶縁性支持基板がポリエチレンテレフタレートからなり、かつ該絶縁体層が、ポリスチレン、ポリビニルフェノール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリスルホン、(メタ)アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シアノ基を有する炭化水素樹脂及びフェノール樹脂、並びにこれらの樹脂を構成する単量体成分を含む共重合樹脂からなる群から選ばれる1種又は2種以上の樹脂を主成分とすることを特徴とする電界効果トランジスタ。

## 【請求項2】

請求項1において、前記ゲート電極が前記絶縁性支持基板上に設けられており、該ゲート電極上に絶縁体層を介して有機半導体層が設けられていることを特徴とする電界効果トランジスタ。

## 【請求項3】

請求項1又は2において、前記ソース電極及びドレイン電極が前記絶縁体層に接していることを特徴とする電界効果トランジスタ。

## 【請求項4】

請求項1又は2において、前記ソース電極及びドレイン電極が前記有機半導体層上に設けられていることを特徴とする電界効果トランジスタ。

## 【請求項5】

請求項1において、前記ソース電極及びドレイン電極が前記絶縁性支持基板上に設けられていることを特徴とする電界効果トランジスタ。

## 【請求項6】

請求項1ないし5のいずれか1項において、前記有機半導体層におけるソース電極—ドレイン電極方向の電気伝導度が $10^{-4}$  S/cm以下、 $10^{-12}$  S/cm以上であることを特徴とする電界効果トランジスタ。

## 【請求項7】

請求項1ないし6のいずれか1項において、前記有機半導体層における電界効果移動度、ソース電極—ドレイン電極方向の電気伝導度、及び電荷素量に基いて求められたキャリア密度が $10^7$  cm $^{-3}$ 以上、 $10^{18}$  cm $^{-3}$ 以下であることを特徴とする電界効果トランジスタ。

## 【請求項8】

請求項1ないし7のいずれか1項において、前記有機半導体層における電界効果移動度の室温以下での温度依存性から求められる電荷移動に要する活性化エネルギーが0.2 eV以下であることを特徴とする電界効果トランジスタ。

ジスタ。

## 【請求項9】

請求項1ないし8のいずれか1項において、前記絶縁体層における比誘電率が2.0以上であることを特徴とする電界効果トランジスタ。

## 【請求項10】

請求項1ないし9のいずれか1項において、前記絶縁体層における電気伝導度が $10^{-12}$  S/cm以下であることを特徴とする電界効果トランジスタ。

## 10 【請求項11】

請求項1ないし10のいずれか1項において、前記ドレイン電極が白金、金、アルミニウム、クロム、ニッケル、銅、チタン、マグネシウム、カルシウム、バリウム及びナトリウムよりなる群から選ばれる金属、 $\text{InO}_2$ 又は $\text{SnO}_2$ の導電性酸化物、導電性付与成分がドーピングされてなる導電性高分子、或いは、導電性微粒子がバインダーに分散されてなる導電性複合材料からなることを特徴とする電界効果トランジスタ。

## 【請求項12】

20 請求項1ないし11のいずれか1項において、前記ソース電極が白金、金、クロム、ニッケル、銅、チタン、マグネシウム、カルシウム、バリウム及びナトリウムよりなる群から選ばれる金属、 $\text{InO}_2$ 又は $\text{SnO}_2$ の導電性酸化物、導電性付与成分がドーピングされてなる導電性高分子、或いは、導電性微粒子がバインダーに分散されてなる導電性複合材料からなることを特徴とする電界効果トランジスタ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 30 【発明の属する技術分野】

本発明は、有機半導体を用いた電界効果トランジスタに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

電界効果トランジスタは、バイポーラトランジスタと並んで重要なスイッチ、増幅素子として広く利用されている。電界効果トランジスタは、半導体材料にソース電極及びドレイン電極と、絶縁体層を介してゲート電極を設けた構造を有する。電界効果トランジスタの動作特性は、用いられる半導体のキャリア移動度 $\mu$ 、電気伝導度 $\sigma$ 、絶縁層の静電容量 $C_i$ 、素子の構成(ソース電極—ドレイン電極間距離 $L$ 及び幅 $W$ 、絶縁層の膜厚 $d$ 等)により決まるが、この中で、半導体材料の特性としては、高い移動度( $\mu$ )を有するものが良好な特性を示すことになる。

## 【0003】

現在、半導体材料としてはシリコンが広く用いられている。シリコンに代表される無機半導体は、製造時に300℃以上の高温で処理する必要があることから、基板にプラスチック基板やフィルムを用いることが難しく、か

つ製造に多くのエネルギーを必要とするという欠点がある。また、真空での素子作製プロセスを経るため、製造ラインに高価な設備を必要とし、高コストになるという欠点もある。

#### 【0004】

これに対して、有機半導体を用いたトランジスタは、その殆どが無機半導体より低温プロセスで製造することができるため、基板としてプラスチック基板やフィルムを用いることができ、軽量で壊れにくい素子を作製することができる。また、近年、このようなプラスチック基板上に形成する絶縁体層としても樹脂を使用して、素子全体としての可撓性を持たせる試みがなされており、この場合には、プラスチック基板や樹脂製絶縁膜の種類によっては、溶液の塗布や印刷法を用いた素子作製が可能なものもあり、大面積の素子を低コストで製造することが可能である。更に、材料のバリエーションが豊富であり、分子構造を変化させることにより容易に材料特性を根本的に変化させることが可能であるため、異なる機能を組み合わせることで、無機半導体では不可能な機能、素子を実現することも可能である。

#### 【0005】

半導体として有機半導体を用いたトランジスタについて、特許文献1には、導電性高分子、共役高分子を利用したものが記載され、特許文献2には、低分子化合物を利用したものが記載されている。

#### 【0006】

従来の半導体として有機半導体を用いたトランジスタの代表的な構造を図1～3に示す。

#### 【0007】

図1の電界効果トランジスタにあっては、絶縁性支持基板1上にゲート電極2が設けられ、更にこの上に絶縁体層3及び有機半導体層4が設けられている。この有機半導体層4に接するように、ソース電極5とドレイン電極6が絶縁体層3上に設けられている。この電界効果トランジスタはボトムゲート・ボトムコンタクト型と称される。

#### 【0008】

図2の電界効果トランジスタにあっては、絶縁体層3上の有機半導体層4上にソース電極5とドレイン電極6が設けられている点が図1に示す電界効果トランジスタと異なり、その他は同様の構成とされている。この電界効果トランジスタはボトムゲート・トップコンタクト型と称される。

#### 【0009】

図3に示す電界効果トランジスタにあっては、絶縁性支持基板1上にソース電極5とドレイン電極6が設けられ、絶縁性支持基板1上に有機半導体層4及び絶縁体層3が積層され、絶縁体層3上にゲート電極2が設けられている。この電界効果トランジスタは、トップゲート・ボトムコンタクト型と称される。

#### 【0010】

このような電界効果トランジスタでは、ゲート電極2に電圧が印加されると、有機半導体層4と絶縁体層3の界面近傍における有機半導体層のキャリア密度を変化させて、ソースドレイン電極5、6間に流れる電流量を変化させる。

#### 【0011】

また、このような有機半導体を用いた電界効果トランジスタの有機半導体層における電荷輸送現象に対する研究も行われている。例えば、チオフェン環が数個連なったオリゴチオフェンにおいては、絶縁体層に対して分子軸が垂直よりやや傾くようにして立ち、またソース電極ドレイン電極方向に対してオリゴチオフェンの $\pi$ 軌道が互いに相互作用するように配列し、この配列したオリゴチオフェンの分子の層が絶縁体層に対して垂直方向に積み重なってオリゴチオフェンの有機半導体層を形成する(非特許文献1)。ゲート電極による誘起電荷はこの相互作用している $\pi$ 軌道を通してソース電極ドレイン電極間を移動するため、高い移動度を得るためにはオリゴチオフェン分子間の $\pi$ 軌道相互作用を強くすることが望ましい。

#### 【0012】

更にまた、このオリゴチオフェン半導体層を用いたボトムコンタクト型電界効果トランジスタの作動時には、絶縁体層より上の1個分から2、3個分のオリゴチオフェン分子層において誘起電荷が移動していることが示唆されている(非特許文献2)。

#### 【0013】

ところで、従来、このような有機電界効果トランジスタのプラスチック基板上に樹脂製絶縁体層を形成したものとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)からなる基板に、絶縁体層としてポリイミドを使用した例が特許文献3に開示されている。しかしながら、ポリイミドは一般に耐熱性、可撓性に優れるものの、絶縁膜に形成した際に平坦性をとり難い、透明性が劣る、絶縁膜を形成するとき高温のプロセスが必要になる等の欠点があり、PET基板の特性を損ねたり、製造条件が厳しく工業的に適さないなどの課題を有している。

#### 【0014】

一方、非特許文献3には、PETからなる基板にポリビニルアルコール(PVA)を絶縁膜として形成するトランジスタが開示されているが、PVAは吸湿性が高く、空気中での製造やトランジスタ性能の安定性には問題がある。

#### 【0015】

このように、現状では、PET基板上に形成する適切な樹脂系絶縁体層が未だ提案されていない。

#### 【0016】

更にまた、プラスチック基板や樹脂製絶縁膜の種類によっては、配線、電極の材料も有機電界効果トランジスタ

あるいはそれらを用いたディスプレイの駆動回路の構成材料として重要であるが、低コストで可撓性に優れた有機電界効果トランジスタに適した配線・電極材料やその形成プロセスについては十分な検討はなされていない。

#### 【0017】

例えばITOの場合はスパッタのような真空プロセスでの形成では前述したような高コストとなってしまう、ITO微粒子を用いた印刷法での配線・電極形成では、充分な電気伝導度を得るためには印刷後に高温での処理が必要であるために、プラスチック基板を用いることができないといったような欠点が存在する。また、アルミニウムのような仕事関数の小さな金属は、空气中で酸化されやすいために酸素の影響がないような環境で形成し、形成後も素子全体を封止しなければならないといったような欠点が存在する。

#### 【0018】

更にまた、可撓性に優れた有機電界効果トランジスタとして機能させる場合には、プラスチック基板のみが可撓性に優れていても、絶縁層や有機半導体層の可撓性が悪い場合には素子全体としての可撓性は悪く、可撓性に優れた有機電界効果トランジスタとしては機能しないと思われるが、従来においては、これらのことに関する検討も未だ充分には行われてはいない。

#### 【0019】

##### 【特許文献1】

特開昭61-202469号公報

##### 【特許文献2】

特許2984370号公報

##### 【特許文献3】

特開2001-230421号公報

##### 【非特許文献1】

ADVANCED MATERIALS, 第12巻, 第14号,

1046~1050頁, 2000年

##### 【非特許文献2】

SCIENCE, 第268巻, 第14号, 270~271頁,

1995年

##### 【非特許文献3】

SID DIGEST 57頁

#### 【0020】

##### 【発明が解決しようとする課題】

有機電界効果トランジスタの有機半導体における電荷輸送現象については前述の如く種々検討され、高い移動度が達成されているものもあるが、低コストで可撓性に優れた有機電界効果トランジスタにおいては基板、絶縁体層、電極、配線、或いは有機半導体の種類、それら種々物性により、電界効果トランジスタとしての性能(移動度、リーク電流値、 $on/off$ 比等)が影響を受け、一定しないという問題があった。

#### 【0021】

また、絶縁性支持基板に対して樹脂製絶縁体層を採用することにより、電界効果トランジスタに可撓性を付与することができ、素子の低コスト化、多様化、多機能化を図ることも可能であるが、前述の如く、従来において、透明性、耐熱性、平坦性、その他の特性に優れた樹脂製絶縁体層は提供されていないのが現状である。

#### 【0022】

本発明は上記従来の実状に鑑みてなされたものであって、絶縁性支持基板と樹脂製絶縁体層との組合せを最適化することにより、可撓性を有し、簡易なプロセスにより低コストに製造可能な有機電界効果トランジスタであって、より高い移動度と、高い $on/off$ 比とを達成することができ、かつこれらのトランジスタ性能が安定した有機トランジスタを提供することを目的とする。

#### 【0023】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の電界効果トランジスタは、絶縁体層と、該絶縁体層により隔離されたゲート電極及び有機半導体層と、該有機半導体層に接するように設けられたソース電極及びドレイン電極と、絶縁性支持基板とを有する電界効果トランジスタにおいて、該絶縁性支持基板がポリエチレンテレフタレートからなり、かつ該絶縁体層が、ポリスチレン、ポリビニルフェノール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリスルホン、(メタ)アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シアノ基を有する炭化水素樹脂及びフェノール樹脂、並びにこれらの樹脂を構成する単量体成分を含む共重合樹脂からなる群から選ばれる1種又は2種以上の樹脂を主成分とすることを特徴とする。

#### 【0024】

本発明者らは、従来の電界効果トランジスタにおけるトランジスタ性能の不安定性について鋭意検討した結果、絶縁体層としてポリスチレン、ポリビニルフェノール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリスルホン、(メタ)アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シアノ基を有する炭化水素樹脂及びフェノール樹脂並びにこれらの樹脂を構成する単量体成分を含む共重合樹脂の1種又は2種以上を使用するならば、透明性、耐熱性、絶縁膜として形成したときの平坦性、製造プロセスの低温化、ITO電極などの導電性酸化物電極との親和性等の課題がバランスよく解決されることを見出して本発明に到達した。更に、絶縁膜として形成した際のキャパシタンス、絶縁性を損なうことなく可撓性を最適化することで有機電界効果トランジスタを屈曲させた場合に絶縁体層にクラック等が入ることを抑制し、それによりリーク電流が増加することを抑制することができ、ひいては $on/off$ 比の低減を抑制することができることを見出して本発明に到達した。

#### 【0025】

そして、このような材料を用いて製膜された絶縁体層の表面が平坦であることにより、この絶縁体層と接する側の有機半導体の分子配列の乱れが防止され、この乱れに起因する、この上に積み重なる有機半導体分子各層の配列の乱れや、この乱れによる、有機半導体分子間の $\pi$ 軌道の相互作用の劣化、誘起電荷の移動への悪影響等がない、良好なトランジスタ性能が発現できる素子を構成できることを見出した。

#### 【0026】

即ち、本発明の有機電界効果トランジスタでは、絶縁性支持基板と絶縁体層との組合せで、絶縁性支持基板と絶縁体層とが共に樹脂製であることにより、フレキシブルディスプレイにおける可撓性という物理的要求特性を満たすと共に、作製時のプロセスを簡易かつ低コストなものとした上で、絶縁体層表面の平坦性により、前述の有機半導体への悪影響を改善して、高い移動度と高いon電流及び低いリーク電流、高いon/off比が達成される。

#### 【0027】

##### 【発明の実施の形態】

以下に図面を参照して本発明の電界効果トランジスタの実施の形態を詳細に説明する。

#### 【0028】

本発明の電界効果トランジスタは、絶縁体層と、この絶縁体層により隔離されたゲート電極及び有機半導体層と、この有機半導体層に接するように設けられたソース電極及びドレイン電極とを、絶縁性支持基板上に有するものであり、その構造には特に制限はなく、図1に示すボトムゲート・ボトムコンタクト型、図2に示すボトムゲート・トップコンタクト型、図3に示すトップゲート・ボトムコンタクト型などが挙げられる。

#### 【0029】

本発明においては、このような電界効果トランジスタにおいて、絶縁性支持基板1としてポリエチレンテレフタレート(PET)基板を用い、絶縁体層3は、ポリスチレン、ポリビニルフェノール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリスルホン、(メタ)アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シアノ基を有する炭化水素樹脂及びフェノール樹脂、並びにこれらの樹脂を構成する単量体成分を含む共重合樹脂からなる群から選ばれる1種又は2種以上の樹脂を主成分とする樹脂組成物で構成する。

#### 【0030】

PET基板としては、MYLAR(Dupont社製)等の公知の樹脂製品が使用できる。PET基板の厚みは0.05mmから2mmが好ましく、0.1mmから1mmが更に好ましい。

#### 【0031】

絶縁体層を構成するポリスチレン、ポリビニルフェノール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリ酢酸ビニ

ル、ポリウレタン、ポリスルホン、(メタ)アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シアノ基を有する炭化水素樹脂及びフェノール樹脂は公知のものを使用することができる。シアノ基を有する炭化水素樹脂としては、シアノプラン等のシアノ基を有する多糖類が挙げられる。また、これらの樹脂を構成する単量体成分の2種以上からなる共重合体であってもよい。また、これらの樹脂の2種以上を組み合わせ使用することもできる。

#### 【0032】

絶縁体層を構成する材料として好ましいのは、ポリスチレン、ポリビニルフェノール、ポリカーボネート、(メタ)アクリル樹脂(アクリル樹脂、メタクリル樹脂)、エポキシ樹脂、シアノ基を有する炭化水素樹脂及びフェノール樹脂である。さらに、電気抵抗が高い、ポリスチレン、ポリビニルフェノール、ポリカーボネート、(メタ)アクリル樹脂、シアノ基を有する炭化水素樹脂及びフェノール樹脂が好ましく、特に高誘電率絶縁材料という観点からシアノ基を有する炭化水素樹脂が好ましく、トランジスタ積層の塗布工程で基板や有機半導体層を侵したり、基板や有機半導体層によって絶縁体層が侵されることなく積層できる観点からポリビニルフェノール、及びフェノール樹脂が好ましい。

#### 【0033】

絶縁体層の形成方法としては、スピンコートやブレードコートなどの塗布法、蒸着法、スパッタ法、スクリーン印刷やインクジェット、静電荷像現像方法等の印刷法等、材料の特性に合わせた形成方法を採用することができる。

#### 【0034】

また、絶縁体の前駆物質としてモノマーを塗布した後、光を照射して硬化させることにより絶縁体を形成する光硬化樹脂を用いると、表面平均粗さを容易に所望の小さな値に調節することができる点において好ましい。

#### 【0035】

このようにして形成される絶縁体層は、ゲート電極への漏れ電流、電界効果トランジスタの低ゲート電圧駆動に関係することから、室温での電気伝導度が $10^{-12}$  S/cm以下、更には $10^{-14}$  S/cm以下、比誘電率が2.0以上、更には2.5以上を示すことが好ましい。

#### 【0036】

このような絶縁体層の厚みは0.1 $\mu$ mから4 $\mu$ mが好ましく、0.2 $\mu$ mから2 $\mu$ mが更に好ましい。

#### 【0037】

本発明においては、このような絶縁体層3と有機半導体層4とが接する界面の平均粗さ(Ra)を好ましくは50nm以下、より好ましくは40nm以下、更に好ましくは30nm以下、特に好ましくは20nm以下、とりわけ好ましくは10nm以下とすることが望ましい。この界面の平均粗さは小さい程好ましいが、絶縁体層3と

有機半導体層4の成膜方法上の実現性の面からは0.1 nm以上であり、通常0.2 nm以上、一般的には0.5 nm以上である。

#### 【0038】

なお、本発明においては、このように、絶縁体層3と有機半導体層4との界面の平均粗さ(Ra)を小さくすることにより、ゲート電極2による誘起電荷が移動する領域の有機半導体分子の配列の乱れを防止する。従って、このような平均粗さは絶縁体層3と有機半導体層4との界面のうち、少なくともゲート電極2に対応する領域において満足されていれば良く、必ずしも該界面の全面において平均粗さが50 nm以下である必要はない。

#### 【0039】

このように、絶縁体層3と有機半導体層4との接する界面の平均粗さを50 nm以下とするには、例えば、図1、2のように、絶縁体層3上に有機半導体層4が成膜された電界効果トランジスタの場合には、有機半導体層4が積層成膜される絶縁体層3の上面の表面平均粗さが50 nm以下となるようにした後、有機半導体層4を成膜すれば良い。また、図3のように、有機半導体層4上に絶縁体層3が成膜されている電界効果トランジスタの場合には、絶縁体層3が積層成膜される有機半導体層4の上面の表面平均粗さが50 nm以下となるようにした後、絶縁体層3を成膜すれば良い。

#### 【0040】

このように絶縁体層3や有機半導体層4の上面の表面平均粗さを50 nm以下に制御する方法としては、特に制限はなく、絶縁体層又は有機半導体層の成膜材料、成膜速度等の成膜条件、膜厚等を適宜選択、調整することにより、表面平均粗さの小さい表面平滑な層を形成すれば良い。例えば、絶縁体層の形成材料として光硬化性樹脂を用い、未硬化の塗膜を形成した後、光を照射して光硬化性樹脂を硬化させる方法を採用することができる。また、光を照射する前に、この塗膜上に該光硬化性樹脂との接着性が無く、剥離性が良好な材料よりなる表面平滑な透明板、例えばガラス板を載せ、この状態で塗膜に光を照射して光硬化性樹脂を硬化させる方法を採用すれば、得られる硬化膜の表面には、この板の平滑表面が転写され、更に表面平均粗さの小さい表面平滑な硬化膜を形成することができる。

#### 【0041】

絶縁体層と有機半導体層との界面の平均粗さが、上記範囲内か否かを確認する手段としては、電界効果トランジスタを作製する過程で、絶縁体層又は有機半導体層上の平均粗さが50 nm以下であることを確認しても良いし、作製されたデバイスから、本発明で着目する界面の上に製膜された上層である絶縁体層又は有機半導体層を、界面の状態を保持しつつ剥離し、その平均粗さを確認しても良い。また、本発明で着目する界面の上に製膜された上層である絶縁体層又は有機半導体層が、例えば

1 μm以下のような薄膜の場合には、その上層の表面粗さが、本発明で着目する界面の平均粗さをほぼ表すため、この上層の平均粗さを界面の粗さの目安とすることができる。

#### 【0042】

なお、絶縁体層と有機半導体層との界面の平均粗さ(Ra)とは、AFM(原子間力顕微鏡)のタッピングモードにより測定した値である。また、観察する範囲は2 μm角の間とする。

#### 10 【0043】

本発明において、電界効果トランジスタの絶縁性支持基板と絶縁体層以外の構成材料には特に制限はなく、従来電界効果トランジスタに適用されているものをいずれも好適に用いることができる。

#### 【0044】

ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極の構成材料は、導電性を示すものであれば良く、公知のものをいずれでも用いることができ、例えば白金、金、アルミニウム、クロム、ニッケル、銅、チタン、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ナトリウム等の金属、InO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、ITO等の導電性酸化物、樟脳スルホン酸がドーブされたポリアニリン、パラトルエンスルホン酸がドーブされたポリエチレンジオキシチオフェン等のように導電性付与部分がドーブされ良好な電気伝導度を示す導電性高分子、カーボンブラック、金属微粒子、グラファイト粉等の導電性微粒子がバインダーに分散されてなり良好な電気伝導度を示す導電性複合材料などが挙げられる。

#### 【0045】

30 ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極の形成法としては、真空蒸着法、スパッタ法、塗布法、印刷法、ソルゲル法等が挙げられ、更にそのパターンニング方法としては、フォトリソのバターニングとエッチング液や反応性のプラズマでのエッチングを組み合わせたフォトリソグラフィ法、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、凸版印刷等の印刷法、マイクロコンタクトプリンティング法等のソフトリソグラフィの手法及びこれらの手法を複数組み合わせる手法などが挙げられる。また、レーザーや電子線等のエネルギー線を照射して材料を除去することや材料の導電性を変化させることにより、直接パターンを作製することも可能である。

#### 【0046】

これらゲート電極、ソース電極、ドレイン電極の厚みは0.01 μmから2 μmが好ましく、0.02 μmから1 μmが更に好ましい。

#### 【0047】

なお、ソース電極ードレイン電極間距離(チャンネル長さL)は通常100 μm以下、好ましくは50 μm以下であり、チャンネル幅Wは通常2000 μm以下、好ま



しくは $500\mu\text{m}$ 以下であり、 $L/W$ は通常0.1以下、好ましくは0.05以下である。

#### 【0048】

有機半導体層を形成する有機半導体は特に限定されず、 $\pi$ 共役系の低分子及び高分子であれば公知のものをいずれでも用いることができ、例えばベンタセン、オリゴチオフェン、置換基を有するオリゴチオフェン、ビスジチエノチオフェン、置換基を有するジアルキルアントラジチオフェン、金属フタロシアニン、ベンゾボルフィリン、フッ素置換された銅フタロシアニン、 $N, N'$ -ジアルキルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ジイミド置換体、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸ジアンハイドライド、 $N, N'$ -ジアルキル-3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸ジイミド、フラーレンなどの $\pi$ 共役系低分子やレジオレギュラーポリ(3-ヘキシルチオフェン)に代表されるレジオレギュラーポリ(3-アルキルチオフェン)、ポリ-9, 9'-ジアルキルフルオレンコピチオフェンなどの $\pi$ 共役系共重合体等の $\pi$ 共役系高分子が挙げられる。

#### 【0049】

これら $\pi$ 共役系低分子、高分子のなかでも、有機半導体層を形成した場合、そのソース電極-ドレイン電極方向の電気伝導度が $10^{-4}\text{S/cm}$ 以下、 $10^{-12}\text{S/cm}$ 以上を示すものが好ましく、特に $10^{-6}\text{S/cm}$ 以下、 $10^{-11}\text{S/cm}$ 以上、とりわけ $10^{-7}\text{S/cm}$ 以下、 $10^{-10}\text{S/cm}$ 以上を示すものがより好ましい。更にまた、これら $\pi$ 共役系低分子、高分子のなかでも、有機半導体層を形成した場合に電界効果移動度とソース電極-ドレイン電極方向の電気伝導度、及び電荷素量から求めたキャリア密度が $10^7\text{cm}^{-3}$ 以上、 $10^{18}\text{cm}^{-3}$ 以下を示すものが好ましく、特に $10^8\text{cm}^{-3}$ 以上、 $10^{17}\text{cm}^{-3}$ 以下を示すものがより好ましい。また、これら $\pi$ 共役系低分子、高分子のなかでも、有機半導体層を形成した場合に電界効果移動度の室温以下での温度依存性から求められる電荷移動に要する活性化エネルギーが0.2eV以下を示すものが好ましく、特に0.1eV以下を示すものがより好ましい。

#### 【0050】

更にまた、これら $\pi$ 共役系低分子のなかでも分子長が4.0Å以下のものにおいては、該電界効果トランジスタに用いた絶縁体層と同じ絶縁体層上に有機半導体層を形成した場合、層表面に対する法線に対して $60^\circ$ の角度から入射光を入れて測定した偏光吸収において、これら $\pi$ 共役系低分子の分子軸方向の遷移モーメントに由来する吸収ピーク強度のp偏光成分とs偏光成分の比であるp偏光成分/s偏光成分が1.5以上、更には2.0以上、特に3.0以上を示す特性を持つものが好ましい。

#### 【0051】

また一方で、分子長が4.0Åより大きい $\pi$ 共役系高分子においては、該電界効果トランジスタに用いた絶縁体層と同じ絶縁体層上に有機半導体層を形成した場合、層表面に垂直方向から入射光を入れて測定した偏光吸収において、これら $\pi$ 共役系高分子の主鎖方向の遷移モーメントに由来する吸収ピーク強度のソース電極-ドレイン電極方向成分とそれに垂直方向成分の比であるソース電極-ドレイン電極方向成分/垂直方向成分が3.5以上、更には4.5以上、特に5.0以上を示す特性を持つものが好ましい。

#### 【0052】

更にまた、これら $\pi$ 共役系低分子、高分子のなかでも、該電界効果トランジスタに用いた絶縁体層と同じ絶縁体層上に有機半導体層を形成した場合、最隣接分子或いは高分子間の距離が3.9Å以下、更には3.85Å以下、特に3.8Å以下である特性を示すものが好ましい。

#### 【0053】

このような有機半導体層の膜厚は1nmから $10\mu\text{m}$ が好ましく、10nmから500nmが更に好ましい。

#### 【0054】

これらの有機半導体を用いた有機半導体層を形成する方法としては、低分子有機半導体の場合には、真空蒸着により絶縁体層又は絶縁性支持基板上に蒸着して形成する方法、溶媒に溶解してキャスト、ディップ、スピンコートなどにより塗布して形成する方法などが挙げられる。高分子有機半導体の場合は、溶媒に溶解してキャスト、ディップ、スピンコートなどにより塗布して形成する方法などが挙げられる。また、目的とする低分子前駆体或いは目的とする高分子前駆体を用いて前述の適切な方法により層形成し、その後に加熱処理等により目的とする有機半導体層に変換する方法も挙げられる。またさらに、図3に示すトップゲート・ボトムコンタクト型電界効果トランジスタにおいては前述したように有機半導体層上面の表面平滑性を必要とするため、この場合は特に真空蒸着法においては高真空中で蒸着速度を極力遅くし蒸着する、塗布法においては適宜粘度を調節後に高速回転におけるスピンコート法にて製膜する方法が効果的である。

#### 【0055】

本発明の電界効果トランジスタの基本的な構造は、絶縁体層と、この絶縁体層により隔離されたゲート電極及び有機半導体層と、この有機半導体層に接するように設けられたソース電極及びドレイン電極とを絶縁性支持基板上に有するものであり、その具体的な構造としては図1～3に示すようなものが挙げられるが、本発明の電界効果トランジスタは、何ら図1～3に示す構造の電界効果トランジスタに限定されず、更に図1～3に示される層以外の層が形成されていても良い。

#### 50 【0056】

例えば、図1、2に示す電界効果トランジスタのように、有機半導体層が表出している電界効果トランジスタにあつては、有機半導体に対する外気の影響を最小限にするために、更にこの上に保護膜を形成しても良く、この場合、保護膜の材料としてはエポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン、ポリイミド、ポリビニルアルコール等のポリマーや酸化珪素、窒化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化物や窒化物等が挙げられる。保護膜の形成方法としては塗布法や真空蒸着法などが挙げられる。

【0057】

【実施例】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0058】

実施例1

厚さ200 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(三菱化成製「SP-976-3」表面粗さ10nm以下)を2.5 $\times$ 2.5cm<sup>2</sup>に切り出した。このPETフィルムを支持基板として、この上を幅1mmのシャドーマスクで覆い、ウルバック社製真空蒸着機「EX-400」(真空度:1.3 $\times$ 10<sup>-4</sup>Pa)を用いて、アルミニウムを1000Åの厚さに蒸着して、ゲート電極を形成した。

【0059】

ポリスチレン(PS):Aldrich製(Mw=280000(GPC法))を5重量%濃度でクロロホルムに溶解させ、0.45 $\mu$ mのフィルターで濾過を行った。このPS溶液を、上記の通り作製したゲート電極付きPETフィルム上に1mL展開し、3000rpmで120secの間スピコートを行って絶縁体層を積層成膜した。膜厚計(Alpha-Step500:Tencor社製)でこのPS絶縁体層の膜厚を測定した結果、3000Åであった。

【0060】

この絶縁体層付き支持基板に対して、有機半導体層としてベンタセンを、ウルバック社製真空蒸着機「EX-400」(真空度:1.3 $\times$ 10<sup>-4</sup>Pa)を用いて、るつぽから1Å/secの速度で1000Åの厚さに蒸着した。この有機半導体層上にソース・ドレイン電極を作製するため、チャンネル(L:1000 $\mu$ m, W:50 $\mu$ m)のシャドーマスクを用いて金を1000Åの厚さに蒸着し、トップコンタクト型有機トランジスタを作製した。

【0061】

このトランジスタ素子について、Agilent社製の「半導体パラメータアナライザ4155」を用いて測定することにより、電圧-電流曲線を求めてそのトランジスタ特性を評価した。

【0062】

結果は、図4に示す通りであった。また、このトランジスタ素子の諸特性は表1に示す通りであった。

【0063】

表1中、絶縁体層の有機半導体層側界面の平均粗さ(Ra)及び電気伝導度の測定方法は次の通りである。

<有機半導体層側界面の平均粗さ(Ra)測定>

絶縁体層を形成した支持基板について、絶縁体層の表面形状を、Seiko Instruments社製の原子間力顕微鏡(AFM)にて観察し、表面粗さを測定

し、平均粗さ(Ra)を求めた。

<電気伝導度測定>

絶縁体層を形成した支持基板について、ゲート電極に対してクロスになるように幅1mmのシャドーマスクを用いて、厚さ1000Åのアルミニウム電極をウルバック社製真空蒸着機EX-400(真空度:1.3 $\times$ 10<sup>-4</sup>Pa)を用いて蒸着し、電極間をAgilent社製の半導体パラメータアナライザ4155で測定し、電圧-電流曲線を求めて、その電気伝導度を算出した。

20 【0064】

実施例2

実施例1において、絶縁体層の形成に、PS溶液の代りに、シアノプルラン(CYEPL):Shinetsu co.製「シアノレジン CR-S」をジメチルホルムアミド(DMF):アセトニトリル(1:1重量比)に溶解させて濾過したCYEPL溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてトランジスタ素子を作製し、同様に評価を行って、結果を図5及び表1に示した。

【0065】

30 実施例3

実施例1において、絶縁体層の形成に、PSの代りに、ポリカーボネート(PC):Aldrich製(Mw=64000(GPC法))を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてトランジスタ素子を作製し、同様に評価を行って、結果を図6及び表1に示した。

【0066】

実施例4

実施例1において、絶縁体層の形成に、PSの代りに、ポリメチルメタクリレート(PMMA):Aldrich製(Mw=996000(GPC法))を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてトランジスタ素子を作製し、同様に評価を行って、結果を図7及び表1に示した。

【0067】

実施例5

ポリビニルフェノール(PVP):Aldrich製(Mw=20000(GPC法))と架橋剤としてポリ(メラミン-co-ホルムアルデヒド)メタクリレート(Aldrich社製)とを、4:1(重量比)の割合で混合し、この混合物を5重量%濃度でテトラヒドロフ

ラン (THF) に溶解させた後、 $0.45\mu\text{m}$  のフィルターで濾過を行った。このPVP溶液を、実施例1と同様に作製したゲート電極付きPETフィルム上に1mL展開し、3000rpmで120secの間スピコートを行った。その後、120℃にて熱処理を3min行い、熱架橋PVP膜を作製して絶縁体層としたこと以外は、実施例1と同様にトランジスタ素子を作製し、同様に評価を行って、結果を図8及び表1に示した。

【0068】

比較例1

\*実施例1において、絶縁体層の形成に、PSの代りに、ポリビニルアルコール (PVA) : Aldrich製 ( $M_w=31000\sim50000$  (GPC法)) を用い、PVAを純水に溶解し、スピコート後に80℃、0.13Paで72時間減圧乾燥して絶縁体層としたこと以外は、実施例1と同様にトランジスタ素子を作製し、同様に評価を行って、結果を図9及び表1に示した。

【0069】

10 【表1】

\*

例	絶縁体層					電界効果移動度 $\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )
	樹脂の種類	膜厚 (Å)	電気伝導度 (S/cm)	比誘電率	有機半導体層側界面の平均粗さ ( $R_a$ ) (nm)	
実施例1	PS	3000	$5 \times 10^{-14}$	2.6	10nm以下	約0.02~0.05
実施例2	CYEPL	5000	$6 \times 10^{-14}$	18.5	10nm以下	約0.02~0.05
実施例3	PC	4000	—	2.9	—	約0.02~0.05
実施例4	PMMA	2500	—	4.5	—	約0.02~0.05
実施例5	熱架橋PVP	3000	—	3.6	—	約0.02~0.05
比較例1	PVA	5000	—	7.8	—	—

【0070】

以上の結果から明らかなように、実施例1~5では、良好なトランジスタ性能を得ることができたが、比較例1では、PVAの吸湿のためにペンタセンとの界面が侵され、トランジスタ性能を得ることができなかった。

【0071】

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明の電界効果トランジスタによれば、特定のプラスチック基板と特定の樹脂製の絶縁体層とを組み合わせることにより、可撓性を有し、簡易なプロセスにより低コストに製造可能な有機電界効果トランジスタが提供される。本発明の電界効果トランジスタでは、絶縁体層の表面の平坦性により、誘起電荷が移動する有機半導体分子の配列の乱れを効果的に抑制し、より高い移動度と、高いon電流及び低いリーク電流と、高いon/off比とを有する電界効果トランジスタを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】電界効果トランジスタの構造例を示す断面図である。

【図2】電界効果トランジスタの構造例を示す断面図である。

【図3】電界効果トランジスタの構造例を示す断面図である。

【図4】実施例1で製造されたトランジスタ素子のトランジスタ特性 (電圧-電流曲線) を示すグラフである。

【図5】実施例2で製造されたトランジスタ素子のトランジスタ特性 (電圧-電流曲線) を示すグラフである。

【図6】実施例3で製造されたトランジスタ素子のトランジスタ特性 (電圧-電流曲線) を示すグラフである。

【図7】実施例4で製造されたトランジスタ素子のトランジスタ特性 (電圧-電流曲線) を示すグラフである。

【図8】実施例5で製造されたトランジスタ素子のトランジスタ特性 (電圧-電流曲線) を示すグラフである。

【図9】比較例1で製造されたトランジスタ素子のトランジスタ特性 (電圧-電流曲線) を示すグラフである。

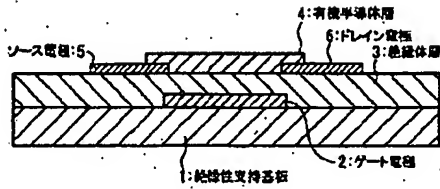
【符号の説明】

- 1 絶縁性支持基板
- 2 ゲート電極
- 3 絶縁体層

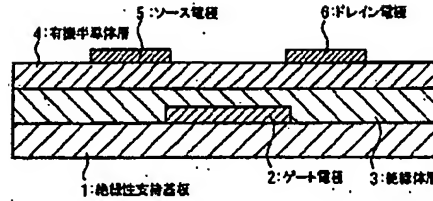
- 4 有機半導体層  
5 ソース電極

- 6 ドレイン電極  
7 界面

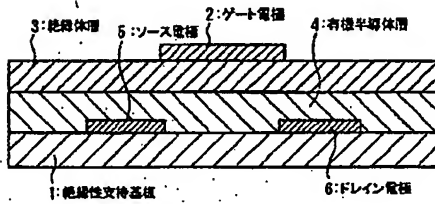
【図1】



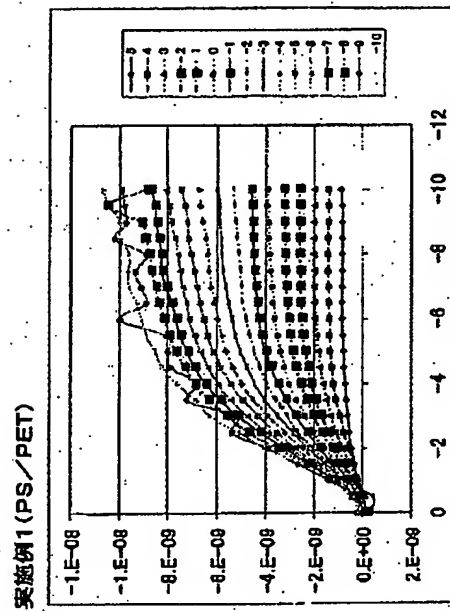
【図2】



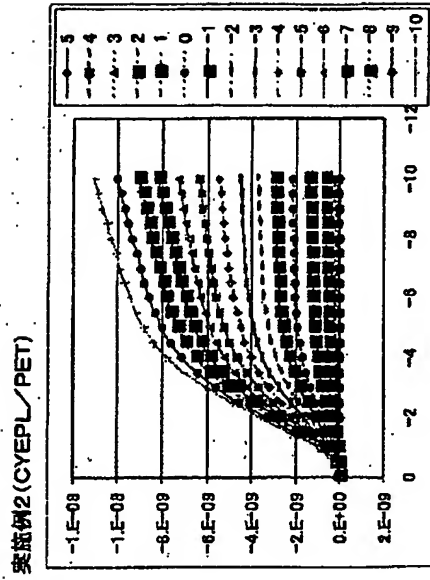
【図3】



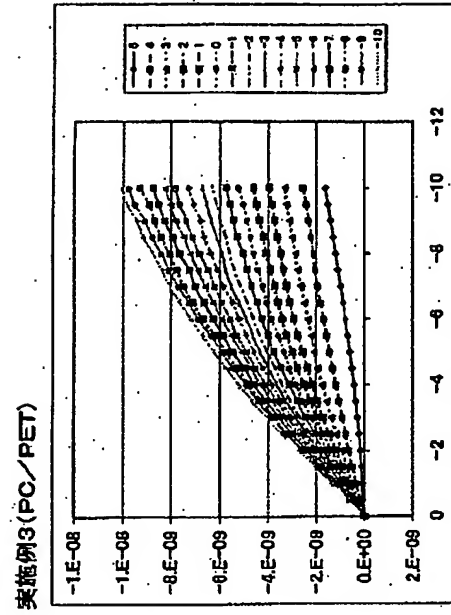
【図4】



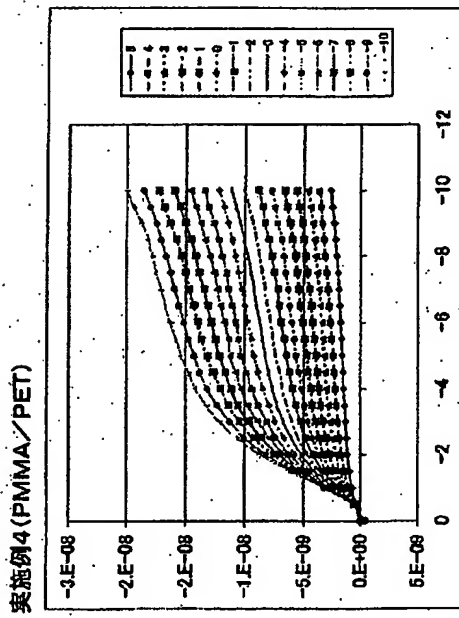
【図5】



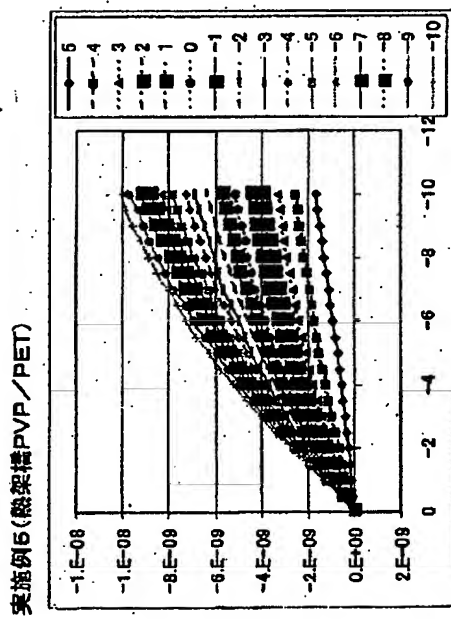
【図6】



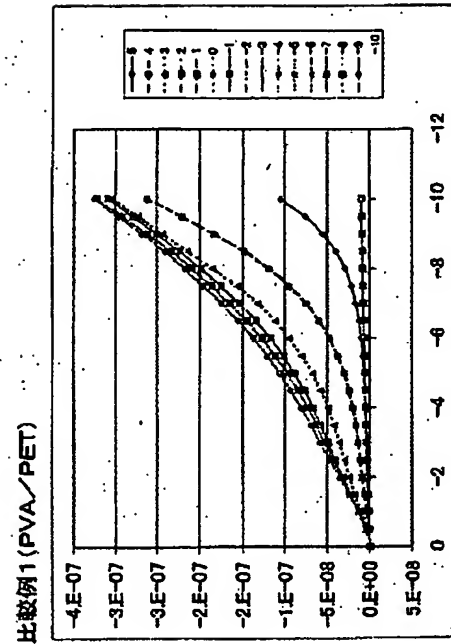
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 酒井 良正

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術センター内

Fターム(参考) 5F110 AA01 AA06 AA07 AA28 AA30 CC03 CC05 CC07 DD01 EE01  
 EE02 EE03 EE04 EE07 FF01 FF05 FF27 GG05 GG06 GG25  
 GG28 GG29 GG42 HK01 HK02 HK03 HK04 HK07 HK32 NN02  
 NN22 NN23 NN24 NN27 NN33

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**